



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Klassifikation:

D 06 p 3/76

Anmeldungsdatum:

19. August 1970, 19 Uhr

Priorität:

Bundesrepublik Deutschland,
21. August 1969 (P 1942508.2)

S

Gesuch bekanntgemacht:

15. Februar 1973

HAUPTPATENTGESUCH

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt a. M.-Hoechst (Bundesrepublik Deutschland)

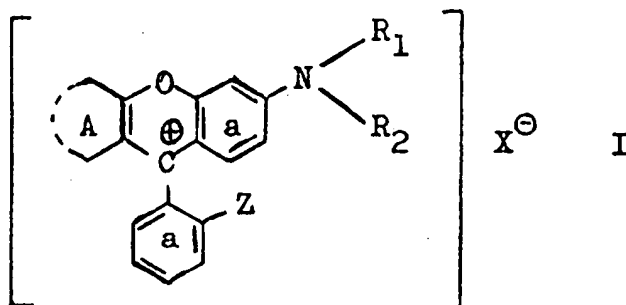
**Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterial aus Polymerisaten
oder Mischpolymerisaten des Acrylnitrils**

Dr. Konrad Löhe, Dr. Reinhard Mohr, Offenbach a. M., Dr. Eberhard Mundlos und Hermann Freb,
Heusenstamm (Bundesrepublik Deutschland), sind als Erfinder genannt worden

1

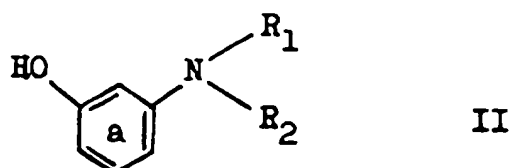
Aus der französischen Patentschrift Nr. 1 463 638 ist es bekannt, dass man Textilmaterial aus Polyacrylnitril mit Xantheniumfarbstoffen, beispielsweise Rhodamin B (C. I. 45 170), färben kann. Die so erhältlichen Färbungen besitzen jedoch nur geringe Lichtechtheiten.

Es wurde nun gefunden, dass man Textilmaterial aus Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Acrylnitrils in echten Tönen färben und bedrucken kann, wenn man Farbstoffe der allgemeinen Formel I



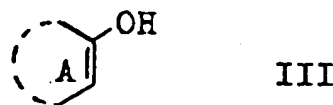
verwendet, worin R_1 und R_2 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituierte niedere Alkylgruppen, Z eine Carbonsäureestergruppe, A einen Phenylrest, der nichtionogene, gegebenenfalls zu einem Ring geschlossene Substituenten enthalten kann, aber frei von Aminogruppen ist, und X^\ominus ein Anion bedeuten und worin die Benzolkern a gegebenenfalls weitere nichtionogene Substituenten enthalten.

Die erfindungsgemäss verwendeten Farbstoffe können nach bekannten Methoden erhalten werden, beispielsweise durch Kondensation von Phthalsäureanhydriden mit m-Aminophenolen der Formel II



2

worin R_1 , R_2 und a die oben angegebene Bedeutung besitzen, anschließende Kondensation mit Verbindungen der Formel III



worin A die oben angegebene Bedeutung besitzt, und Veresterung der Carbonsäuregruppe. Ein Teil der Farbstoffe ist in den deutschen Patentschriften Nrn. 106 720, 115 991, 122 289 und 128 574 beschrieben. Noch nicht beschriebene Farbstoffe können analog den bekannten Herstellungsweisen erhalten werden.

Als nichtionogene Substituenten in den Benzolkernen a sowie in dem Phenylrest A kommen beispielsweise Halogenatome, Alkyl-, Alkoxy-, Aralkyl-, Aralkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Carbonsäureester-, gegebenenfalls substituierte Carbonsäureamid-, Cyan-, Nitro-, Hydroxy-, Trifluormethyl-, Alkylsulfonyl-, Arylsulfonyl- oder Acyloxygruppen in Betracht, die im Phenylrest A auch zu einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring geschlossen sein können.

Das Anion X^\ominus kann ein beliebiges einfaches oder komplexes anorganisches oder organisches Anion, beispielsweise ein Rest der Schwefelsäure oder deren Halbester, einer Arylsulfonsäure, einer Halogenwasserstoffsäure oder einer anderen Säure, beispielsweise der Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Milchsäure oder Weinsäure oder ein Chlorzinkatrest sein.

Das Färben wird z. B. so durchgeführt, dass man das Textilmaterial in neutralen oder sauren, vorzugsweise in essigsauren oder mineralischen Bädern, gegebenenfalls in Gegenwart von Hilfsmitteln behandelt und die so erhaltenen Färbungen in der üblichen Weise fertigstellt. Im allgemeinen geht man in das Färbebad bei etwa 40–60° C ein und färbt bei Kochtemperatur. Gegebenenfalls kann man auch unter Druck oberhalb 100° C färben.

Zum Bedrucken von Textilmaterial aus Polyacrylnitril oder dessen Mischpolymerisaten verwendet man z. B. die Farbstoffe zusammen mit den üblichen Verdickungsmitteln

und gegebenenfalls Druckereihilfsmitteln und fixiert die Farbstoffe in üblicher Weise durch Dämpfen.

Als Textilmaterial kommen Fasern, Fäden, Flocken, Gewebe und Gewirke aus Polymerisaten des Acrylnitrils oder aus Mischpolymerisaten des Acrylnitrils mit anderen Vinylverbindungen, beispielsweise Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylazetat oder -propionat, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Vinylalkohol, Acryl- oder Methacrylsäureestern oder Acrylamiden in Betracht.

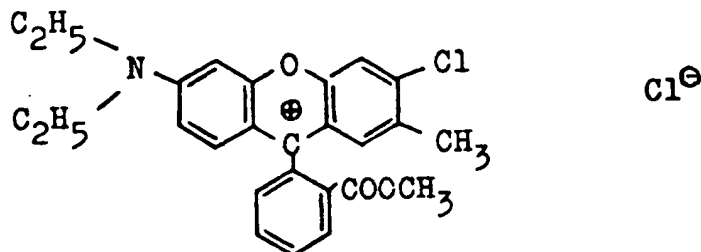
Die mit den erfindungsgemäss verwendeten Farbstoffen erhältlichen Färbungen und Drucke sind sehr klar und teil-

weise sehr brillant und zeichnen sich durch gute Licht- und Nassechtheiten aus.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung des Verfahrens.

Beispiel 1

Man geht mit 100 g vorgereinigt Polyacrylnitril-Stapelfasergarn in ein etwa 60° C warmes Färbebad ein, das 1 g kristallines Natriumacetat und 5 g kalziniertes Natriumsulfat in 3 Liter Wasser enthält, lässt etwa 10 Minuten zirkulieren und setzt dann eine Lösung von 1 g Farbstoff der Formel



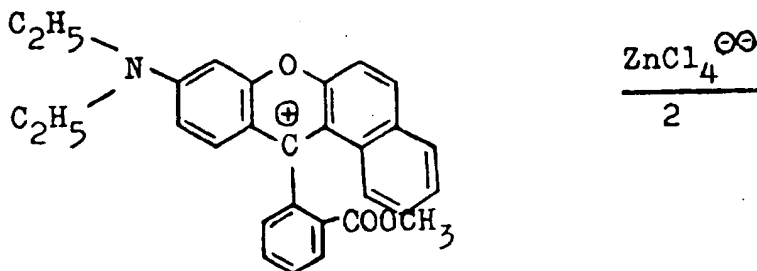
und 3 cm³ 60%iger Essigsäure in 1 Liter Wasser zu. Dann erhöht man die Badtemperatur verhältnismässig schnell auf 85° C, anschliessend langsam auf 100° C, wobei jeweils während 3–4 Minuten eine Temperatursteigerung von 1° C angestrebt wird. Nach Erreichen der Kochtemperatur färbt man 1–1½ Stunden, wobei sich das Bad nahezu vollkommen erschöpft. Anschliessend wird die Färbeflotte auf etwa 70° C

abgekühlt, das Färbegut warm und kalt gespült und getrocknet.

Man erhält eine leuchtende Orangefärbung mit sehr guten Licht- und Nassechtheiten.

Beispiel 2

5 g Farbstoff der Formel



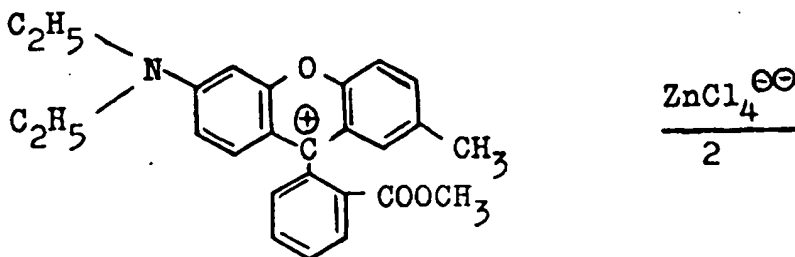
werden mit 15 ml 60%iger Essigsäure angerührt und in 1 Liter kochendem Wasser gelöst. Diese Lösung giesst man in ein vorbereitetes Färbebad, das in 5 Liter Wasser von 60° C 1,2 g eines Dispergiermittels vom Typ der Alkylarylpolglykoläther, 5 g kristallines Natriumacetat und 50 g kalziniertes Natriumsulfat enthält.

Dann geht man mit einer vorgereinigten Kreuzspule mit etwa 500 g Polyacrylnitril-Stapelfasergarn in das etwa 60° C warme Färbebad ein, erwärmt bei wechselnder Flottenzirkulation auf 85° C und steigert dann langsam die Temperatur

auf 100° C. Bei wechselnder Flottenrichtung wird etwa 1 Stunde bei dieser Temperatur gefärbt, wobei sich das Bad erschöpft. Anschliessend wird auf etwa 70° C abgekühlt und die Färbung in üblicher Weise fertiggestellt. Man erhält eine klare, blautichige Rotfärbung mit sehr guten Licht- und Nassechtheiten.

Beispiel 3

20 g Farbstoff der Formel



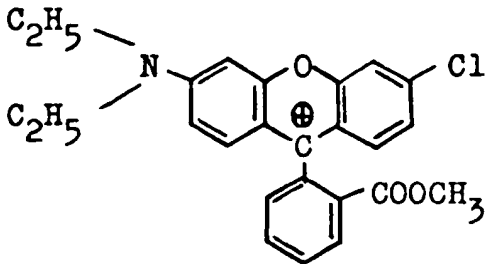
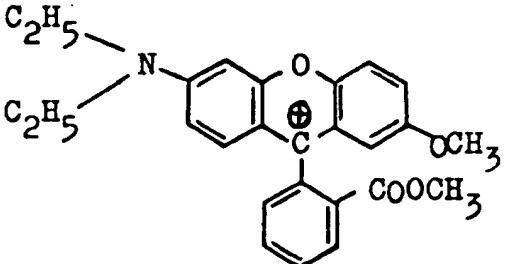
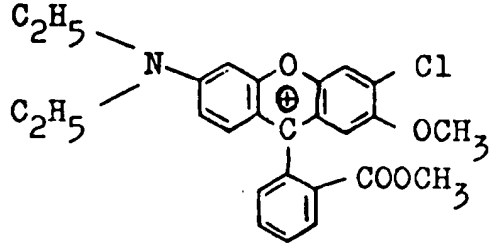
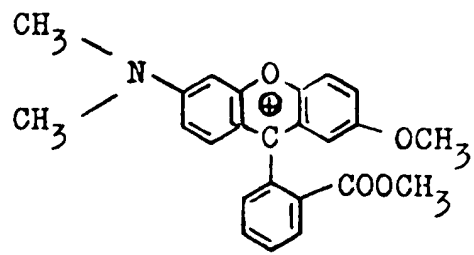
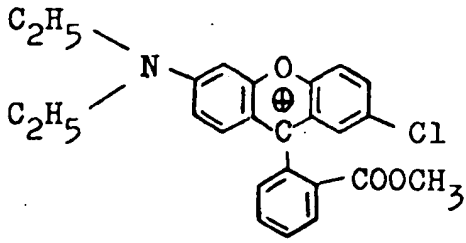
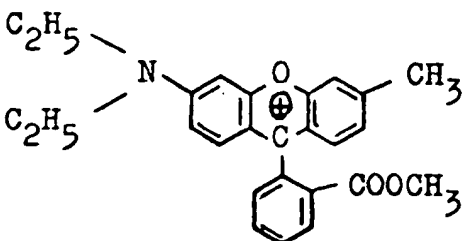
werden mit 50 g β,β'-Dioxydiäthylsulfid, 30 g Cyclohexanol, 25 g 60%iger Essigsäure und 425 g Wasser heiss gelöst und die Lösung in 450 g Kristallgummi-Verdickung 1:2 eingeringt.

Man bedruckt Polyacrylnitril-Gewebe mit dieser Druckpaste, trocknet und dämpft ½ Stunde bei 0,2 atü. Danach wird gespült und bei 50° C mit 1 g eines Kondensationspro-

duktes aus Ölsäure und Methyltaurin im Liter Wasser ge-seift, gespült und getrocknet.

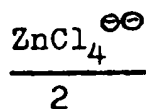
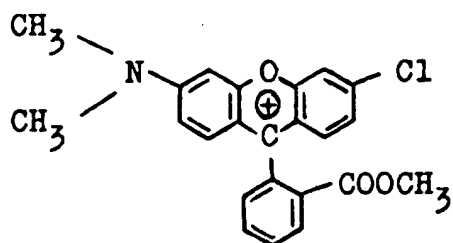
Man erhält einen klaren, orangefarbenen Druck mit sehr guten Licht- und Nassechtheiten.

Die nachstehende Tabelle enthält weitere erfindungsgemäss verwendbare Farbstoffe sowie die erhältlichen Farbtöne auf Polyacrylnitrilfasern:

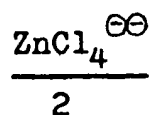
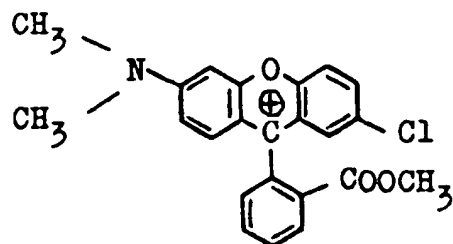
Farbstoff		Farbton
	$\frac{\text{ZnCl}_4^{\ominus\ominus}}{2}$	rotstichiges Orange
	$\frac{\text{ZnCl}_4^{\ominus\ominus}}{2}$	blautichiges Rot
	$\frac{\text{ZnCl}_4^{\ominus\ominus}}{2}$	blautichiges Rot
	$\frac{\text{ZnCl}_4^{\ominus\ominus}}{2}$	blautichiges Rot
	$\frac{\text{ZnCl}_4^{\ominus\ominus}}{2}$	rotstichiges Orange
	$\frac{\text{ZnCl}_4^{\ominus\ominus}}{2}$	rotstichiges Orange

Farbstoff

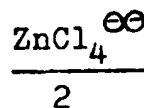
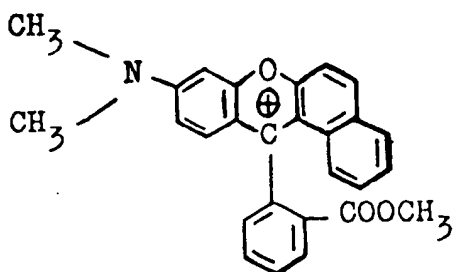
Farbton



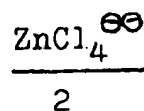
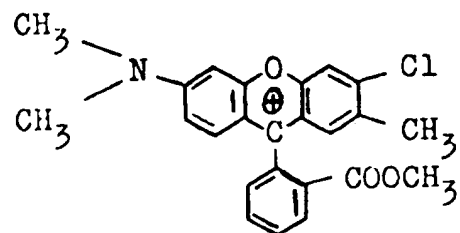
rotstichiges Orange



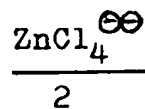
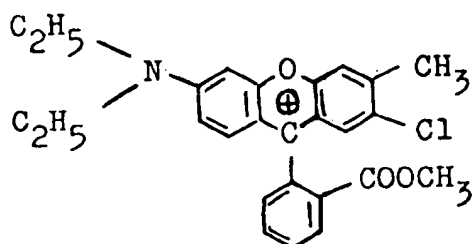
rotstichiges Orange



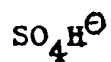
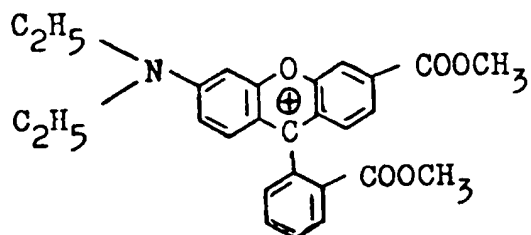
blautichiges Rot



gelbstichiges Rot



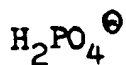
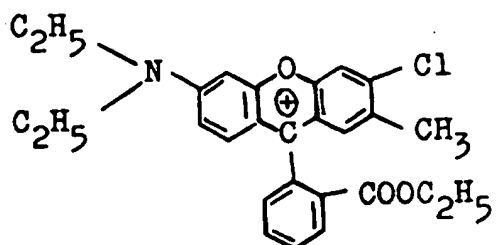
gelbstichiges Rot



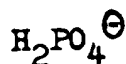
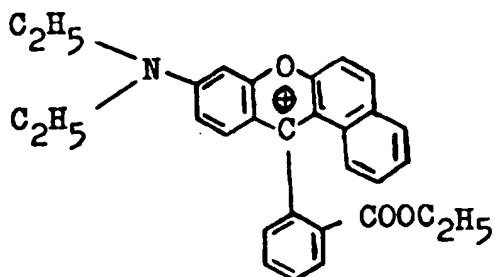
Rot

Farbstoff

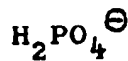
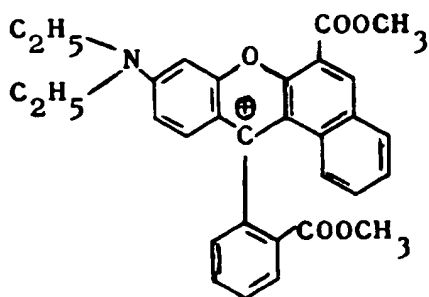
Farbton



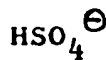
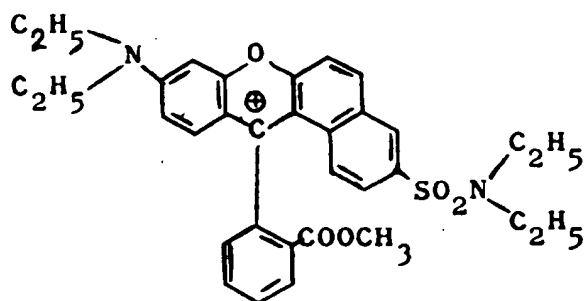
rotstichiges Orange



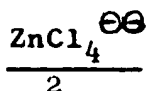
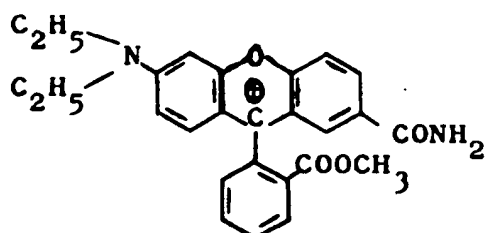
blaustichiges Rot



blaustichiges Rot



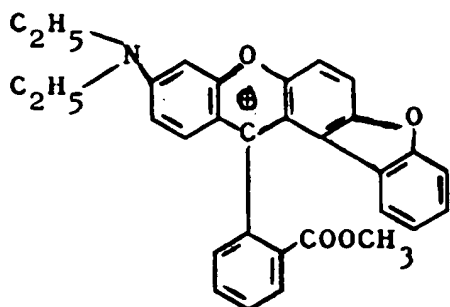
blaustichiges Rot



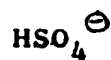
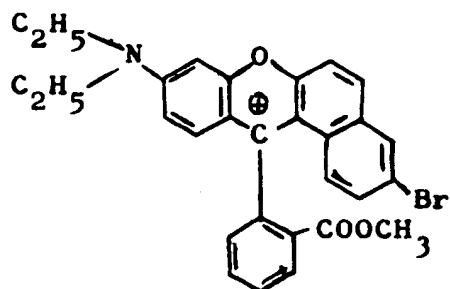
rotstichiges Orange

Farbstoff

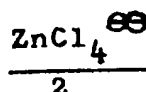
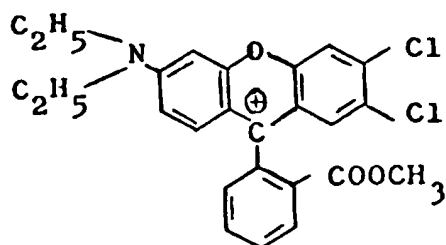
Farbton



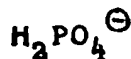
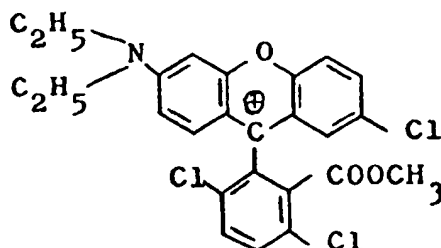
Rot



blautichiges Rot



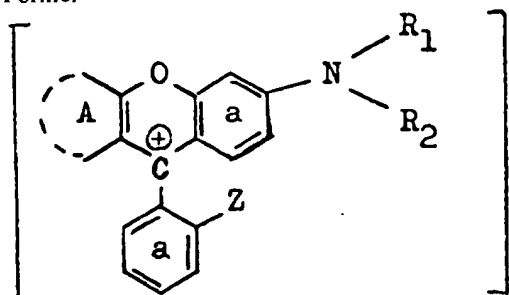
blautichiges Rot



blautichiges Rot

PATENTANSPRUCH

Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterial aus Polymerisaten oder Mischpolymerisaten des Acrylnitrils, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe der Formel



verwendet, worin R_1 und R_2 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituierte niedere Alkylgruppen, Z eine Carbonsäureestergruppe, A einen Phenylrest, der nichtionogene, gegebenenfalls zu einem Ring geschlossene Substituenten enthalten kann, aber frei von Aminogruppen ist und X^{\ominus} ein Anion bedeuten und worin die Benzolkerne a gegebenenfalls weitere nichtionogene Substituenten enthalten.

UNTERANSPRUCH

Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe der genannten Formel verwendet, in der R_1 und R_2 einen niederen Alkylrest, Z eine niedere Carboalkoxygruppe, A einen Naphthylrest oder einen durch einen oder zwei Substituenten der Gruppe niederes Alkyl, niederes Alkoxy, niederes Carboalkoxy oder Chlor substituierten Phenylrest und X das Anion einer starken anorganischen Säure bedeuten.

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals Meister
Lucius & Brüning
Vertreter: Brühwiler, Meier & Co., Zürich

Entgegengehaltene Schrift- und Bildwerke

Deutsche Patentschriften Nrn. 106 720, 115 991,
122 289, 128 574

Französische Patentschrift Nr. 1 463 638

Japanische Auslegeschrift Nr. 12 949/66

Schmidlin: «Vorbereitung und Färben von synthetischen
Faserstoffen», 1958, Seiten 199–207